日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００３年 ２月１４日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００３－０３６４５１

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００３－０３６４５１]

出 願 人
Applicant(s): コニカ株式会社

２００３年 ７月２８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号 出証特２００３－３０５９５２２

【書類名】　特許願
【整理番号】　DKT2460843
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　G21K　4/00
【発明者】
　【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
　【氏名】　前澤　明弘
【発明者】
　【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
　【氏名】　三科　紀之
【特許出願人】
　【識別番号】　000001270
　【氏名又は名称】　コニカ株式会社
　【代表者】　岩居　文雄
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　012265
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　図面　1
　【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、

該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該層中の輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項２】　支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、

該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上２０ｍｍ以下の膜厚を有するように形成され、該層中の輝尽性蛍光体が、下記一般式（１）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有し、且つ、該輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

一般式（１）

$M^1X \cdot aM^2X'_2 \cdot bM^3X''_3 : eA$

〔式中、M^1、M^2は、各々Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、ＲｂおよびＣｓからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表す。但し、M^1、M^2は、互いに異なるアルカリ金属を表す。M^3は、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、Ｘ、Ｘ′およびＸ″はＦ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、Ａは、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｉｎ、Ｃｓ、Ｃｅ、Ｔｍ、Ｄｙ、Ｐｒ、Ｈｏ、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｅｒ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｓｍ及びＹからなる群から選ばれる少なくとも１種の希土類元素であり、また、ａ、ｂ、ｅは、各々$0 \leqq a < 0.5$、$0 \leqq b < 0.5$、$0 < e \leqq 0.2$の範囲の数値を表す。〕

【請求項３】　請求項１または２に記載の放射線画像変換パネルを製造するにあたり、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が気相法（気相堆積法ともいう）に

より、５０μｍ以上の膜厚を有するように形成する工程を経て製造されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体をある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【０００３】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を儲けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線および赤外線の一方または両方を用いる放射線画像変換方法が知られている（例えば、特許文献１参照。）。

【０００４】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換方法として、ＢａＦＸ：Ｅｕ$^{2+}$系（Ｘ：Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）蛍光体を用いた放射線画像変換方法（例えば、特許文献２参照。）、アルカリハライド蛍光体を用いた放射線画像変換方法（例えば、特許文献３参照。）、共賦活剤としてＴｌ$^{+}$およびＣｅ$^{3+}$、Ｓｍ$^{3+}$、Ｅｕ$^{3+}$、Ｙ$^{3+}$、Ａｇ$^{+}$、Ｍｇ$^{2+}$、Ｐｂ$^{2+}$、Ｉｎ$^{3+}$の金属を含有するアルカリハライド蛍光体（例えば、特許文献４及び５参照。）が開発されている。

【０００５】

更に近年、診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線画像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば、形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし、感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがなされて

いる。

【０００６】

これらの試みの１つとして、例えば、微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法（例えば、特許文献６参照。）がある。

【０００７】

また、微細なパターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル（例えば、特許文献７参照。）を用いる方法、更には、支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線画像変換パネル（例えば、特許文献８参照。）を用いる方法、更には、支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法（例えば、特許文献９参照。）等も提案されている。

【０００８】

更に、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル（例えば、特許文献１０参照。）が提案されている。

【０００９】

最近ではＣｓＢｒなどのハロゲン化アルカリを母体にＥｕを賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルが提案され、特にＥｕを賦活剤とすることで従来の蛍光体では得られていなかった高いＸ線変換効率を導き出すことが可能となった。

【００１０】

しかしながら、一方、Ｅｕは熱による拡散が顕著であり、真空下における蒸気圧も高いために離散するなどにより母体中のＥｕの存在を遍在させる問題があり、目的とした高いＸ線変換効率を得ることが難しいため市場での実用化に至っていない。

【００１１】

特に高いＸ線変換効率を得られる希土類元素の賦活においては真空下における膜形成に関しては蒸気圧特性より均一化が難しい問題であった。また、製造法においてもこれらの気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層では輝尽性蛍光体層を作製する際に原料加熱、真空蒸着時の基板（支持体）加熱、膜形成後のアニール（基板歪み緩和）処理により加熱処理を多く施されるために賦活剤の存在状態が不均一となる課題がある。

【００１２】

このため放射線画像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性の改善に見合う製造上の均一性に改良が求められていた。

【００１３】

特に蒸発原料の不均一性における加熱冷却時の母材熱膨張における影響は蛍光体層面性が大きく、膜厚が厚くなるとその接着性が低下し、ひび割れなどが発生しやすくなるなどの影響が巨視的にも微細構造においても顕著に認められるという問題点があった。

【００１４】

【特許文献１】

米国特許第３，８５９，５２７号明細書

【００１５】

【特許文献２】

特開昭５９－７５２００号公報

【００１６】

【特許文献３】

特開昭６１－７２０８７号公報

【００１７】

【特許文献４】

特開昭６１－７３７８６号公報

【００１８】

【特許文献５】

特開昭６１－７３７８７号公報

【００１９】

【特許文献６】

特開昭６１－１４２４９７号公報

【００２０】

【特許文献７】

特開昭６１－１４２５００号公報

【００２１】

【特許文献８】

特開昭６２－３９７３７号公報

【００２２】

【特許文献９】

特開昭６２－１１０２００号公報

【００２３】

【特許文献１０】

特開平２－５８０００号公報

【００２４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、コントラストが高く、且つ高輝度低残光性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供することである。

【００２５】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記の構成１～３により達成された。

【００２６】

１．支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該層中の輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【００２７】

２．支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上２０ｍｍ以下の膜厚を有するように形成され、該層中の輝尽性蛍光体が、前記一般式（１）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有し、且つ、該輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【００２８】

３．前記１または２に記載の放射線画像変換パネルを製造するにあたり、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が気相法（気相堆積法ともいう）により、５０μｍ以上の膜厚を有するように形成する工程を経て製造されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【００２９】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は上記の問題点を種々検討した結果、支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該層中の輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であるように調整することにより、コントラストが高く、且つ高輝度低残光性を示す放射線画像変換パネルを得られることを見いだした。

【００３０】

《輝尽性蛍光体》

本発明に係る輝尽性蛍光体について説明する。

【００３１】

本発明の放射線画像変換パネルに係る輝尽性蛍光体としては、当該業者にとって従来公知の輝尽性蛍光体を用いることが出来るが、好ましくは前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体である。

【００３２】

前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体としては、M^1、M^2は、各々Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、ＲｂおよびＣｓからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金

属を表すが、ＲｂまたはＣｓで表されるアルカリ金属が好ましく、更に好ましく用いられるのはＣｓである。

【００３３】

M^3はＳｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ａｌ、ＧａおよびＩｎからなる群から選ばれる少なくとも１種の三価金属を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Ｙ、Ｃｅ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ａｌ、Ｌａ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｇａ及びＩｎからなる群から選ばれる少なくとも１種の三価金属である。

【００３４】

一般式（１）におけるＡとしては、Ｅｕ、Ｃｅ、Ｓｍ、Ｔｌ及びＮａからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属であることが好ましく、特に好ましくは、Ｅｕである。

【００３５】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、Ｘ、Ｘ′およびＸ″はＦ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンが用いられるが、Ｆ，Ｃｌ及びＢｒから選ばれる少なくとも一種のハロゲンが好ましく、更に好ましくは、Ｂｒ及びＩからなる群から選ばれるハロゲンであり、特に好ましく区は、Ｂｒである。

【００３６】

また、一般式（１）において、ｂ値は$0 \leqq b < 0.5$であるが、好ましくは、$0 \leqq b \leqq 10^{-2}$である。

【００３７】

《輝尽性蛍光体の製造方法》

本発明に係る一般式（１）で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【００３８】

まず蛍光体原料として、以下の組成となるように炭酸塩に酸（ＨＩ，ＨＢｒ、ＨＣｌ、ＨＦ）を加え混合攪拌してた後、中和点にて濾過を行い得られたのちの炉液の水分を蒸発気化させて以下の結晶を作製する。

【００３９】

（ａ）ＮａＦ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、ＫＦ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＲｂＦ、ＲｂＣｌ、ＲｂＢｒ、ＲｂＩ、ＣｓＦ、ＣｓＣｌ、ＣｓＢｒ、ＣｓＩのうちの１種もしくは２種以上、

（ｂ）MgF_2、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、CaF_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、SrF_2、$SrCI_2$、$SrBr_2$、SrI_2、BaF_2、$BaCl_2$、$BaBr_2$、$BaBr_2 \cdot 2H_2O$、BaI_2、ZnF_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、CdF_2、$CdCl_2$、$CdBr_2$、CdI_2、CuF_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、ＣｕＩ、NiF_2、$NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2のうち１種もしくは２種以上、及び

（ｃ）一般式（１）においては、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｉｎ、Ｃｓ、Ｃｅ、Ｔｍ、Ｄｙ、Ｐｒ、Ｈｏ、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｅｒ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｓｍ、Ｙ、Ｔｌ、Ｎａ、Ａｇ、Ｃｕ及びＭｇからなる群から選ばれる金属を有する賦活剤原料が用いられる。

【００４０】

化学量論的に一般式（Ｉ）で示される輝尽性蛍光体において、

ａは、$0 \leqq a < 0.5$が好ましく、更に好ましくは、$0 \leqq a < 0.01$、

ｂは、$0 \leqq b < 0.5$が好ましく、更に好ましくは、$0 \leqq b \leqq 10^{-2}$、

ｅは、$0 < e \leqq 0.2$が好ましく、更に好ましくは、$0 < e \leqq 0.1$である。

【００４１】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記（ａ）～（ｃ）の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合しても良い。次に、得られた水溶液のｐＨ値を調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【００４２】

次に、得られた原料混合物を石英ルツボ或いはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は５００乃至１０００℃が適当である。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、一般には０．５乃至６時間が適当である。焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガ

ス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気或いは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉砕し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【００４３】

（賦活剤の導入方法）

賦活剤原料を輝尽性蛍光体に導入する方法としては、乾式導入方法と湿式導入方法とがある。

【００４４】

乾式導入方法には、粉体を混合し、加熱焼成して母材（蛍光体原料ともいう）に熱拡散させて導入する方法と導入する賦活剤を蒸気として用い、前記母材を加熱しながら導入する方法がある。

【００４５】

粉体混合で実施するものは簡便で、大面積での実用化が容易であるが導入時の加熱温度が高く、利用する場合には温度分布を制御することが好ましい。

【００４６】

また、賦活剤を蒸気化して用いる後者の方法は、母材を比較的低温で加熱し導入することが可能であるが賦活剤を蒸気とする為に均一に賦活剤を導入するためには、加熱を一定に行いながら、容器内に賦活剤蒸気を封じ込める或いは、前記賦活剤蒸気を導入する経路を有する加熱ユニットにガスを導入する設備対応を行うことが好ましく、煩雑な対応が求められる。

【００４７】

そこで、大面積化、安定導入を目的とした場合、溶剤（例えば、水）可溶性の

材料に関しては、湿式中での均一化を行い、一定導入をする、下記に示す湿式導入方法が好ましく用いられる。

【００４８】

湿式導入方法とは、母液中に母材となる材料を添加し、溶液化しその溶液中に添加剤となる賦活剤を添加する。添加後、前記溶液を乾燥固化してもよく、または、適切な添加剤等の使用により共沈殿を行わせ、得られた沈殿物を乾燥して、賦活剤が導入された母材を得ることも出来る。

【００４９】

本発明に係る輝尽性蛍光体への賦活剤の導入については、上記の乾式導入方法でも、湿式導入方法のどちらを用いてもよい。

【００５０】

《輝尽性蛍光体層の形成》

本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成について説明する。

【００５１】

本発明の放射線画像変換パネルでは、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が気相法（気相堆積法、気相成長法ともいう）によって形成されることが必須要件であるが、気相法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

【００５２】

第１の方法としての蒸着法においては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して１．３３３×１０$^{-4}$Ｐａ程度の真空度とする。次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【００５３】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【００５４】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

【００５５】

さらに前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物（支持体あるいは保護層）を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法に於いては必要に応じてO_2、H_2等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

【００５６】

第２の方法としてのスパッタリング法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタリング装置内に設置した後装置内を一旦排気して１．３３３×１０$^{-4}$Ｐａ程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてＡｒ、Ｎｅ等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して１．３３３×１０$^{-1}$Ｐａ程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

【００５７】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

【００５８】

第３の方法としてＣＶＤ法がある。また、第４の方法としてイオンプレーティング法がある。

【００５９】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は０．０５μｍ／分～３００μｍ／分であることが好ましい。成長速度が０．０５μｍ／分未満の場合には本発明の放射線画像変換パネルの生産性が低く好ましくない。また成長速度が３００μｍ／分を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。放射線画像変換パネルを、前述の真空蒸着法、スパッタリイング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大で

き、感度、解像力の上で好ましい放射線画像変換パネルが得られる。

【００６０】

（輝尽性蛍光体層の膜厚）

前記輝尽性蛍光体層の乾燥厚みは、放射線画像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により変化するが、本発明に記載の効果を得る観点から５０μｍ以上の膜厚が必要であり、好ましくは、５０μｍ～３００ｍｍであり、更に好ましくは、１００μｍ～５００μｍであり、特に好ましくは、４００μｍ～５００μｍである。

【００６１】

上記の気相成長法による輝尽性蛍光体層の作製にあたり、輝尽性蛍光体層が形成される支持体の温度は、１００℃以上に設定することが好ましく、更に好ましくは、１５０℃以上であり、特に好ましくは１５０℃～４００℃である。

【００６２】

本発明の放射線画像変換パネルに係る輝尽性蛍光体層は、支持体上に前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体を気相成長させて形成されるが、層形成時に該輝尽性蛍光体が柱状結晶を形成することが好ましい。

【００６３】

蒸着、スパッタリング等の方法で柱状の輝尽性蛍光体層を形成するために、前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体が好ましく用いられるが、中でも、ＣｓＢｒ系蛍光体が特に好ましく用いられる。

【００６４】

この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

【００６５】

《輝尽性蛍光体層中での蛍光体の結晶サイズ》

本発明に係る輝尽性蛍光体の結晶サイズについて説明する。

【００６６】

本発明に係る輝尽性蛍光体層の少なくとも１層は気相法（気相堆積法、気相成長法ともいう）によって形成されるが、層中の輝尽性蛍光体の結晶サイズが９０ｎｍ以上であることが必須である。

【００６７】

本発明において、結晶子サイズ９０ｎｍ以上の輝尽性蛍光体を作製するためには、種々の態様があるが、例えば、蒸着膜の基板温度及び蒸発時の真空度のコントロールが重要な調整因子であり、具体的には、基板温度を１７０℃以下、真空度を０．７Ｐａ（７００ｍＰａ）以下になるように調整し、且つ、蒸発原料に希土類元素の導入を行うこと等により達成することが好ましい。

【００６８】

（希土類元素の含有量）

本発明では、希土類元素（賦活剤ともいう）の添加による、輝尽性蛍光体の発光輝度の向上、結晶性の低下を最小限に抑制し、コントラストの低下を防止、且つ、画像の鮮鋭度を良好に保つ観点から、希土類元素（希土類元素を賦活剤ともいう）を蒸着膜中に１／１００～１／１０００００量（前記一般式（１）の式中、M^1、M^2の合計モル数に対して）を導入するにあたり、膜中の蛍光体結晶子サイズを９０ｎｍ以上とすることでコントラスト及び残光特性に優れた蛍光体層を形成できることを見出した。

【００６９】

本発明に係る希土類元素としては、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｉｎ、Ｃｓ、Ｃｅ、Ｔｍ、Ｄｙ、Ｐｒ、Ｈｏ、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｅｒ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｓｍ及びＹ等が挙げられるが、特に好ましく用いられるのは、Ｅｕ、Ｃｅ、Ｃｓ、Ｓｍからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属であり、特に好ましいのは、Ｅｕである。

【００７０】

（輝尽性蛍光体層中のその他の添加剤）

本発明に係る輝尽性蛍光体層中の添加剤について説明する。

【００７１】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の

補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【００７２】

高反射率の物質とは、輝尽励起光（５００ｎｍ～９００ｎｍ、特に６００ｎｍ～８００ｎｍ）に対する反射率の高いものをいい例えばアルミニウム、マグネシウム、銀、インジウムその他の金属など、白色顔料及び緑色から赤色領域の色材を用いることができる。

【００７３】

白色顔料は輝尽発光も反射することができる。白色顔料として，TiO_2（アナターゼ型、ルチル型）、ＭｇＯ、$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$、$BaSO_4$、Al_2O_3、Ｍ（II）ＦＸ（但し、Ｍ（II）はＢａ、Ｓｒ及びＣａの中の少なくとも一種であり、ＸはＣｌ、及びＢｒのうちの少なくとも一種である。）、$CaCO_3$、ＺｎＯ、Sb_2O_3、SiO_2、ZrO_2、リトポン（$BaSO_4 \cdot ZnS$）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させうる。

【００７４】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンは輝尽発光も吸収する。

【００７５】

また、色材は、有機若しくは無機系色材のいずれでもよい。有機系色材としては、ザボンファーストブルー３Ｇ（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーＮ－３ＲＬ（住友化学製）、Ｄ＆ＣブルーＮｏ．１（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーＮｏ．６０３（オリエント製）、キトンブルーＡ（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルーＧＬＨ（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーＡＦＨ（協和産業製）、プリモシアニン６ＧＸ（稲畑

産業製）、ブリルアシッドグリーン６ＢＨ（保土谷化学製）、シアンブルーＢＮＲＣＳ（東洋インク製）、ライオノイルブルーＳＬ（東洋インク製）等が用いられる。またカラーインデクスＮｏ．２４４１１、２３１６０、７４１８０、７４２００、２２８００、２３１５４、２３１５５、２４４０１、１４８３０、１５０５０、１５７６０、１５７０７、１７９４１、７４２２０、１３４２５、１３３６１、１３４２０、１１８３６、７４１４０、７４３８０、７４３５０、７４４６０等の有機系金属錯塩色材もあげられる。無機系色材としては群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、TiO_2－ＺｎＯ－Ｃｏ－ＮｉＯ系顔料があげられる。

【００７６】

《支持体》

本発明に係る支持体について説明する。

【００７７】

本発明の放射線画像変換パネルに用いられる支持体としては各種のガラス、高分子材料、金属等が用いられるが、例えば石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラスなどの板ガラス、又、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウムシート、鉄シート、銅シート等の金属シート或いは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

【００７８】

これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

【００７９】

また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には８０μｍ～２０００μｍであり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは８０μｍ～１０００μｍである。

【００８０】

（保護層）

また、本発明に係る輝尽性蛍光体層は、保護層を有していても良い。

【００８１】

保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手順を取ってもよい。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化－塩化エチレン、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン－塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン－アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、ＳｉＣ、SiO_2、ＳｉＮ、Al_2O_3などの無機物質を積層して形成してもよい。これらの保護層の層厚は一般的には０．１μｍ～２０００μｍ程度が好ましい。

【００８２】

以下、図１により本発明の放射線画像変換パネルが用いられる利用システム（診断システムともいう）の一例を説明する。

【００８３】

図１は、本発明の放射線画像変換パネルの利用システムの一態様を示す概略図である。

【００８４】

図１において２１は放射線発生装置、２２は被写体、２３は輝尽性蛍光体を含有する可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル、２４は放射線画像変換パネル２３の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、２５は放射線画像変換パネル２３より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、２６は光電変換装置２５で検出された光電変換信号を画像とし

て再生する装置、２７は再生された画像を表示する装置、２８は光源２４からの反射光をカットし、放射線画像変換パネル２３より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。尚、図１は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体１２自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置２１は特に必要ない。また、光電変換装置２５以降は放射線画像変換パネル２３からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【００８５】

図１に示されるように、被写体２２を放射線発生装置２１と放射線画像変換パネル２３の間に配置し放射線Ｒを照射すると、放射線Ｒは被写体２２の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像ＲＩ（すなわち放射線の強弱の像）が放射線画像変換パネル２３に入射する。この入射した透過像ＲＩは放射線画像変換パネル２３の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／または正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち可視あるいは赤外領域の光を照射する光源２４によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／または正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出せしめる。この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／または正孔の数、すなわち放射線画像変換パネル２３の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置２５で電気信号に変換し、画像処理装置２６によって画像として再生し、画像表示装置２７によってこの画像を表示する。画像処理装置２６は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【００８６】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出さ

れる発光を受光する光電変換器は一般に６００ｎｍ以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。本発明に係わる輝尽性蛍光体の発光波長域は３００～５００ｎｍであり、一方輝尽励起波長域は５００～９００ｎｍであるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射画像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は６８０ｎｍであり、本発明の放射線画像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、６８０ｎｍの励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【００８７】

すなわち、本発明に係わる輝尽性蛍光体はいずれも５００ｎｍ以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を固めることができる。

【００８８】

輝尽励起光源２４としては、放射線画像変換パネル２３に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、又、輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【００８９】

レーザとしては、Ｈｅ－Ｎｅレーザ、Ｈｅ－Ｃｄレーザ、Ａｒイオンレーザ、Ｋｒイオンレーザ、N_2レーザ、ＹＡＧレーザ及びその第２高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はＨｅ－ＮｅレーザやＡｒイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル１画素の走査時間とパルスを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。又、フィルタ２８を用いずに特開昭５９－２２０４６号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【００９０】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【００９１】

フィルタ２８としては放射線画像変換パネル２３から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線画像変換パネル２３に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源２４の波長の組合わせによって決定される。

【００９２】

例えば、輝尽励起波長が５００ｎｍ～９００ｎｍで輝尽発光波長が３００～５００ｎｍにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製Ｃ－３９、Ｃ－４０、Ｖ－４０、Ｖ－４２、Ｖ－４４、コーニング社製７－５４、７－５９、スペクトロフィルム社製ＢＧ－１、ＢＧ－３、ＢＧ－２５、ＢＧ－３７、ＢＧ－３８等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置２５としては、光電管、光電子倍増管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【００９３】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００９４】

実施例１

《放射線画像変換パネル試料１の作製》

下記に記載のようにして、賦活剤が導入された輝尽性蛍光体、次いで、前記輝尽性蛍光体を含む輝尽性蛍光体層を有する輝尽性蛍光体プレート、次いで、前記輝尽性蛍光体プレートを用いて放射線画像変換パネル１を作製した。

【００９５】

（輝尽性蛍光体プレート１の作製）：賦活剤を乾式法により導入

表１に示した条件で、１ｍｍ厚の結晶化ガラス（日本電気ガラス社製）支持体

の表面に図２で示した蒸着装置（但し、θ１＝５度、θ２＝５度に設定する）を用いて輝尽性蛍光体（ＣｓＢｒ：Ｅｕ）を有する輝尽性蛍光体層を前記支持体上に形成し、輝尽性蛍光体プレート１を作製した。

【００９６】

尚、蒸着時に用いた蒸発源材料への賦活剤（Ｅｕ）の導入方法は、下記に示す乾式法を用いた。

【００９７】

（乾式法による賦活剤導入）

蒸発源材料として臭化セシウムと臭化ユーロピウムを蒸着膜（ＣｓＢｒ：Ｅｕ）中に配合される配合比率となるように事前に分量を秤量し、分取する。分取した臭化セシウムは臭化セシウム専用蒸発源である、Ｔａ（タンタル）製の金属製ルツボにいれ、もう一方の臭化ユーロピウムは別のＴａ（タンタル）製の金属製ルツボに入れる。

【００９８】

蒸着条件は、下記の表１中に記載の真空度に到達後、以下のようにして、蒸発を行わせる。

【００９９】

真空度到達後、臭化セシウムを納めた前記Ｔａ製の金属製ルツボはルツボ温度が６５０℃に達するまで１０℃／分の速度で温度を上昇させ、脱ガスを行う。この後、６５０℃でルツボ内が完全に溶融したのを確認した後、設置してあるシャッターを開き成膜を開始する。

【０１００】

また、もう一方の臭化ユーロピウムを納めた前記Ｔａ製の金属製ルツボは、ルツボ温度が７５０℃に到達するまで加熱を続ける。但し、７５０℃までの昇温速度は、前記臭化セシウムを納めたルツボの温度が６５０℃となるまでの時間とタイミングが合致するように昇温速度を調整することが好ましい。

【０１０１】

ここで、臭化ユーロピウムと臭化セシウムの各々の蒸着速度は、配合比がＣｓＢｒ：Ｅｕとなるように蒸着条件を調整する。

【０１０２】

また、図２に示した蒸着装置では、アルミニウム製のスリットを用い、支持体とスリットとの距離ｄを６０ｃｍに調整して、支持体と平行な方向に支持体を搬送しながら蒸着を行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが３００μｍになるように調整した。

【０１０３】

上記で作製した輝尽性蛍光体プレート１を用いて放射線画像変換パネル１を作製した。詳しくは、輝尽性蛍光体層を有するガラス状の側縁部にスペーサを介して、各輝尽性蛍光体層と保護層として用いるガラスとの間に、低屈折率層として空気層が１００μｍの厚みになるように、ガラス製の保護層を設けた。なお、スペーサとしてはガラスセラミックス製で、支持体及び保護層ガラスの間に輝尽性蛍光体層及び低屈折率層（空気層）が所定の厚みとなるように厚みを調整したものを用い、ガラス支持体及びガラス製の保護層の側縁部は、エポキシ系接着剤を用いて接着し、放射線画像変換パネル１を作製した。

【０１０４】

《放射線画像変換パネル２～８の作製》

放射線画像変換パネル１の作製において、輝尽性蛍光体プレート１の作製時、賦活剤の導入方法を乾式法から下記に示すような湿式法に変更し、且つ、輝尽性蛍光体層の作製条件（蒸着条件）を表１に記載したように設定した以外は同様にして、放射線画像変換パネル２～８を作製した。

【０１０５】

（湿式法による賦活剤導入）

蒸発原料となる臭化セシウムと臭化ユーロピウムを所定の配合比となるように混合し、水で溶解して水溶液とする。得られた水溶液を加熱し、乾燥固化して５０μｍ～２００μｍ径の粒子とする。この粒子を１２０℃、２時間の条件下にて真空加熱脱水して蒸発源材料を得た。

【０１０６】

得られた蒸発源をルツボに入れ蒸着チャンバー内の真空度が表１に記載の目的の真空度に到達したのを確認して印可電流を増加させ、ルツボの温度を７５０℃

～９５０℃の範囲に調整しながら蒸発源を蒸発させた。

【０１０７】

以上により成膜された臭化セシウム中にはＥｕを含有する。

得られた放射線画像変換パネル１～８については、下記のように、輝度、鮮鋭性及び輝尽残光比率（単に、輝度残光ともいう）を各々評価した。

【０１０８】

《輝度》

輝度はコニカ（株）製Ｒｅｇｉｕｓ３５０を用いて評価を行った。

【０１０９】

Ｘ線をタングステン管球にて８０ｋＶｐ、１０ｍＡｓで爆射線源とプレート間距離２ｍで照射した後、Ｒｅｇｉｕｓ３５０にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号を元に相対評価を行った。試料２の輝度を１．０とし、後はその相対値で表した。

【０１１０】

《鮮鋭性》

放射線画像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数（ＭＴＦ）を求めて評価した。

【０１１１】

ＭＴＦは、放射線画像変換パネル試料にＣＴＦチャートを貼付した後、放射線画像変換パネル試料に８０ｋＶｐのＸ線を１０ｍＲ（被写体までの距離：１．５ｍ）照射した後、１００μｍϕの直径の半導体レーザ（６８０ｎｍ：パネル上でのパワー４０ｍＷ）を用いてＣＴＦチャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、１．０１ｐ／ｍｍのＭＴＦ値を足し合わせた値で示す。

【０１１２】

《輝尽残光比率》

輝尽発光は輝度評価と同様に信号値を読みとり測定する。

【０１１３】

輝尽残光比率の測定はレーザー走査時に半分をレーザー走査し、走査後の輝度の値（ａ）を求め、半分をレーザーｏｆｆにし、レーザーｏｆｆ後よりＸ線爆射

３００ｍｓｅｃ後の値（ｂ）を測定し輝度の比率にて輝尽残光比率とした。

【０１１４】

輝尽残光比率（％）＝（ａ／ｂ）×１００

得られた結果を表１に示す。

【０１１５】

【表１】

放射線画像変換パネル No.	輝尽性蛍光体			輝尽性蛍光体層作製条件			結晶子サイズ（nm）	輝度	鮮鋭性（%）	輝度残光	備考
	母体	賦活剤	賦活剤の導入方法	真空度（mPa）	基板温度（℃）	膜厚（μm）					
1	CsBr	Eu	乾式	1	210	420	42	0.15	12	0.0124	比較例
2	CsBr	Eu	湿式	1	180	430	66	0.28	13	0.0088	比較例
3	CsBr	Eu	湿式	10	170	412	90	0.83	36	0.0012	本発明
4	CsBr	Eu	湿式	100	150	450	98	1.45	33	0.0009	本発明
5	CsBr	Eu	湿式	600	150	520	91	0.99	34	0.001	本発明
6	CsBr	Eu	湿式	100	120	550	102	1.88	38	0.0006	本発明
7	CsBr	Eu	湿式	10	200	478	82	0.47	22	0.0062	比較例
8	CsBr	Eu	湿式	100	100	440	109	2.11	34	0.0002	本発明

【０１１６】

表１から、比較に比べて本発明の試料は、輝度、鮮鋭性に優れ、且つ、残光が極めて少ないことが判る。

【０１１７】

【発明の効果】

本発明により、コントラストが高く、且つ、高輝度低残光性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図。

【図２】

蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図。

【符号の説明】

２１　放射線発生装置

２２　被写体

２３　放射線像変換パネル

２４　輝尽励起光源

２５　該変換パネルにより放射された輝尽蛍光を検出する光電変換装置

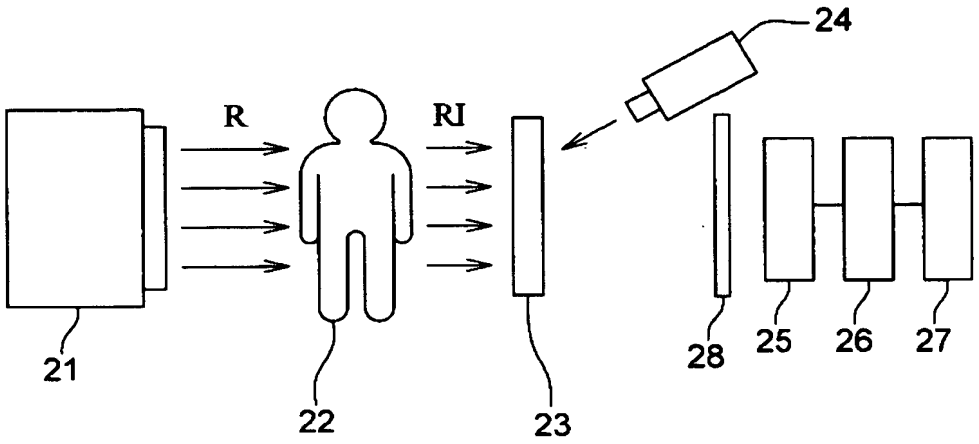
２６　画像再生装置

２７　画像表示装置

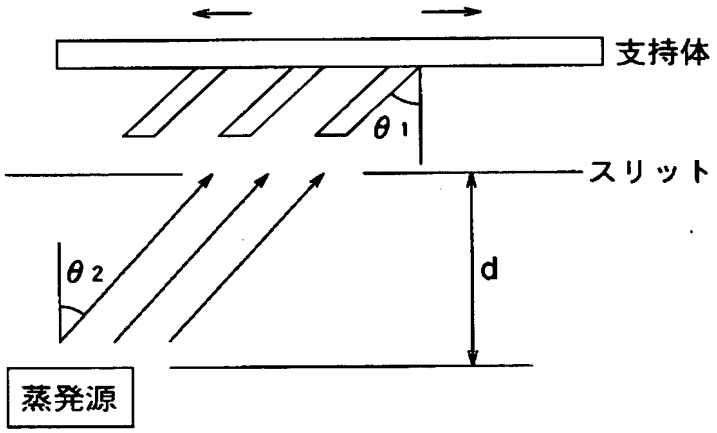
２８　フィルタ

【書類名】　図面

【図１】



【図２】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　コントラストが高く、且つ高輝度低残光性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供する。

【解決手段】　支持体上に、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層の少なくとも１層が、気相法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該層中の輝尽性蛍光体の結晶子サイズが９０ｎｍ以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】　　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－０３６４５１
受付番号	５０３００２３７２３７
書類名	特許願
担当官	第一担当上席　　００９０
作成日	平成１５年　２月１７日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成15年 2月14日

次頁無

特願２００３－０３６４５１

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００１２７０］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　東京都新宿区西新宿１丁目２６番２号
氏　名　　コニカ株式会社